규산 소다의 경화 반응을 이용한 상온 경화 괴성광 제조에 대한 연구

김강민 · 한정환*

인하대학교 신소재공학과

The Study on the Manufacturing Cold Cured Briquette Using Curing Reaction of Sodium Silicate

Kang-Min Kim and Jeong-Whan Han*

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

Abstract: New technologies need to be developed in the ironmaking process to reduce carbon dioxide emissions. To achieve this, in recent years steelmakers have been working to reduce coke usage by increasing thermal energy efficiency. However, it is very difficult to reduce coke consumption while maintaining production, because the level of energy efficiency of steelmakers in Korea is already among the world's highest. Therefore, we devised an idea that can dramatically reduce carbon dioxide emissions by agglomerating iron ore without using thermal energy. This is a method that uses a curing reaction of sodium silicate and carbon dioxide gas contained in water glass after briquetting a mixture of ultra-fine ore and water glass. Carbon dioxide gas is not emitted because coke is not required. In this study, to investigate the applicability of this idea, the strength characteristics of the briquettes were measured and compared according to the preparation and reaction conditions. As a result, the highest compressive strength was obtained when the binder content was 5 wt%, the flow rate of the reaction gas was 20 L/min, and the reaction time was 10 seconds. Also, a shatter index similar to that of commercial sintered ore was measured when the molding pressure was 4 ton/cm² or more.

(Received November 20, 2019; Accepted May 10, 2020)

Keywords: ultra-fine ore, agglomeration process, carbon dioxide emission reduction.

1. 서 론

최근 환경문제에 민감한 추세에 따라 CO₂ 배출량 저감 방안 모색이 세계적인 이슈이다. 한국의 경우, 그림 1에 나타난 산업부문별 CO₂ 배출량을 보면 철강업이 포함된 제1차 금속산업이 차지하는 비중이 37.7%로 가장 높기 때문에 [1] 국내 철강사들은 CO₂ 배출량 저감을 위한 기술 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 특히 제철소 내에서도 에너지 사용량이 가장 많은 제선 공정에서는 열 에너지 사용 효율을 증가시켜 연료인 코크스의 생산량 대비 사용량을 감축하는 것에 주력하고 있고 이와 관련된 연구를 통한 설비 개선 등이 이루어지고 있으나 [2,3] 기존 제품의 생

산성과 품질을 유지하면서 이를 해결하는 것은 쉽지 않는 난제이다. 이러한 노력의 일환으로 최근 연구되고 있는 소결-성형체 복합소성기술은 [4-7] 저급 미분광의 유효 활용과 더불어 소결기 내 과잉열에 의한 고환원성 괴성광 제조

Fig. 1. Carbon dioxide emissions by industry sector.

- 김강민: 박사, 한정환: 교수

*Corresponding Author: Jeong-Whan Han

[Tel: +82-32-860-7543, E-mail: jwhan@inha.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 2. Comparison of iron ore agglomeration process.

를 통해 열 에너지 효율을 향상시킬 수 있다는 장점이 있지만, 소결 공정을 기반으로 하기 때문에 여전히 대량의 코크스를 사용해야하므로 CO_2 배출량의 감축에는 한계가 있다. 따라서 열 에너지를 사용하지 않고 미분광을 과성화하여 획기적으로 CO_2 배출량을 저감시킬 수 있는 방안에 대한 모색이 필요하다.

이러한 배경에 따라 주조 기술 중 하나인 CO_2 몰딩법에서 착안하여 새로운 개념의 과성광 제조 방법에 대한 아이디어를 고안하였다. CO_2 몰딩법이란 사형 주조의 주형 제조 과정에서 주물사에 점결제로서 물유리(water glass)를 첨가하여 조형한 후 CO_2 가스를 취입하여 경화시키는 방법이다 [8]. 물유리는 규산 소다(sodium silicate) 수용액으로, CO_2 와 접촉하여 식 1에 나타낸 반응을 통해 형성된 실리카 겔(gel)에 의하여 경화 된다 [9,10].

이 원리를 적용하여 미분광에 물유리를 혼합하여 가압성형한 후 CO_2 가스와 반응시켜 과성광을 제조하면 코크스 사용이 불필요하기 때문에 CO_2 배출이 발생하지 않으며, 또한 경화 반응에 필요한 CO_2 가스의 경우 제철 배가스를 재활용 할 수 있다면 별도의 반응 가스가 필요하지 않기 때문에 연료비와 더불어 원가 절감을 극대화 할 수 있을 것으로 기대된다. 이와 같은 CO_2 가스 경화 과성광 제조

방법을 기존의 소결 공정 및 소결-성형체 복합소성 기술과 모식적으로 비교하여 그림 2에 나타내었다.

고로용 장입 원료는 크게 두 가지 물성이 필요하다 [11]. 첫째는 이송 및 장입 과정에서 분화되지 않을 정도의 상온 강도, 둘째로는 고로 내에서의 피환원성이다. 특히 강도가 충분하지 않다면 반응 특성에 관계없이 고로용 원료로 사용할 수 없기 때문에 기존 제품인 소결광 및 펠릿과 유사한 수준의 기계적 물성이 우선적으로 확보되어야만 한다. 따라서 본 연구에서는 CO_2 가스 경화 과성광의 적용 가능성을 검토하기 위해 제조 및 반응 조건에 따른 강도 특성을 측정하여 비교, 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 원료 준비 및 브리켓 제조

실험에 사용된 철광석은 펠릿 제조용 미분광을 105°C 에 12 시간 건조하여 사용하였다. 원료 입도는 시료 10 kg를 입도 분리하여 측정한 결과 표 1과 같은 분포를 나타내었으며 대부분이 $150\ \mu\text{m}$ 이하의 입도를 갖는 것을 알 수 있다. 점결제는 취급이 용이한 3호 물유리를 사용하였다. 철광석 및 물유리의 구성 성분은 각각 표 2와 표 3에 나타내었다.

철광석과 물유리를 rolling mixer를 이용해 5 분간 혼

Table 1. Size distribution of pellet feed.

2.8 - 5.0 mm	0.07	[wt%]
1.0 - 2.8 mm	0.21	
0.5 - 1.0 mm	0.47	
150 - 500 μm	8.41	
45 - 150 μm	52.31	
-45 μm	38.54	

Table 2. Chemical composition of pellet feed.

Fe_2O_3	89.61	[wt%]
SiO_2	7.77	
Al_2O_3	1.88	
CaO	0.09	
MnO	0.45	
MgO	0.2	

Table 3. Chemical composition of water glass.

SiO_2	28 - 30	[wt%]
Na_2O	9 - 10	
water	60 - 63	
Fe_2O_3	- 0.03

Fig. 3. Briquetting mold.

합한 후 그 중 2 g을 계량하여 그림 3의 몰드에 채운 뒤 일방향으로 20 초간 가압하여 직경 10 mm의 원통형 브리켓을 제조하였다. 점결제 함량은 0 wt%에서 7.5 wt% 까지 2.5 wt% 간격으로 변화를 주었고, 성형압은 2 ton/cm²에서부터 6 ton/cm²까지 2 ton/cm²씩 증가 시켰다. 원료 혼합 및 브리켓 성형 조건을 표 4에 정리하여 나타내었다.

Table 4. Condition of mixing and molding

Mixing time	300	[sec]
Briquette mass	2	[g]
Binder content	0 - 7.5	[wt%]
Molding pressure	2 - 6	[ton/cm ²]
molding time	20	[sec]

Fig. 4. Schematic diagram of reactor.**Table 5.** Condition of gas reaction of briquette.

CO_2 gas composition	100	[%]
Gas flow rate	10 - 20	[L/min]
Gas inlet velocity	8.45 - 16.9	[m/s]
Reaction time	0 - 15	[sec]

2.2 가스 반응 및 상온 강도 측정

미분광과 물유리를 혼합하여 제조한 미분광 브리켓을 그림 4의 구조를 갖는 반응기에 위치시킨 후 내경 5 mm의 취입구를 통해 수직 방향으로 CO_2 가스를 일정 시간 취입하였다. 반응 가스로써 CO_2 를 함유한 제철 배가스의 재활용에 대하여 앞서 언급하였으나, 본 연구에서는 원료 및 성형 조건의 영향과 같은 기초적인 반응 특성을 우선적으로 검토하기 위해 100%의 CO_2 가스를 사용하였다. 가스 유량은 10, 20 L/min으로 취입구에서의 유속을 환산하면 8.45, 16.9 m/s이다. 반응 시간은 0 초부터 15 초까지 5 초 간격으로 변화를 주었다. 브리켓의 가스 반응 조건을 정리하여 표 5로 나타내었다.

상온 강도는 압축 강도와 shatter index 두 가지를 측정하였다. 먼저 압축 강도의 경우 그림 5에 나타난 인장기용 압축 지그를 사용하여 브리켓이 파괴 되는 순간의 하중을 측정하였으며, 5회 이상 측정 후 평균값을 계산하였다. Shatter index의 경우 소결광의 분화 정도를 나타내는 상온 강도 지수이며 미분광 브리켓의 강도를 상용 소결광과 비교하기 위하여 측정하였다. 측정 방법은 가스 반응을 통해

Fig. 5. Measurement of compressive strength.

경화시킨 브리켓 20개를 2 m 높이에서 4 회 낙하시킨 후 입도 분리하여 식 2를 이용해 계산하였다.

$$\text{Shatter index}(\%) = \left(\frac{\text{시험 후 입도 9.5 또는 5.0 mm 이상인 시료의 중량}}{\text{시험 전 시료의 총 중량}} \right) \times 100 \quad (2)$$

소결광의 경우 10-50 mm의 시료를 사용하여 시험 후 10 mm 이상의 입도를 갖는 시료의 무게를 측정하여 shatter index를 계산하지만 본 연구에 사용된 브리켓은 직경 10 mm, 높이는 점결제 첨가량에 따라 6-7 mm 정도로 소결광보다 작아서 동일한 기준으로는 직접 비교가 어렵기 때문에 분리 기준을 5 mm 이상으로 한 경우도 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응 조건 및 점결제 함량의 영향

미분광 브리켓의 경화 반응에 의한 강도 증가를 최대화할 수 있는 반응 조건을 찾기 위해 브리켓 제조 조건을 물유리 함량 5 wt%, 성형압 2 ton/cm²으로 고정한 상태에서 CO₂ 가스 유량 및 반응 시간 변화에 따른 압축강도를 비교하였다. 그림 6을 보면 유량에 무관하게 반응 시간에 비례하여 강도가 증가하다가 10초 이후에는 감소하는 경향을 나타낸다. 규산 소다와 CO₂가 반응하여 식 1에 의해 생성된 SiO₂ 겔은 미세한 SiO₂ 입자가 액체 내에 분산된 콜로이드 형태이며 수분의 모세관 힘에 더해져 철광석 입자 간 점성 및 마찰력을 증가시킨다 [12]. 결과적으로 액상의 점결제의 고상화에 의한 기공 감소 및 응력 분산 효과로 인하여 브리켓의 강도가 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 반응 시간이 길어져 과다 취입(over-gassing)이 되

Fig. 6. Compressive strength of briquette with reaction time.

Fig. 7. Compressive strength of briquette with binder content.

면 겔 형성에 필요한 수분이 증발하여 겔의 수축, 균열 및 응집된 형태의 SiO₂ 석출로 인한 분산 강화 효과 감소 현상이 발생하기 때문에 [12,13] 브리켓의 강도 역시 감소하는 것으로 판단된다.

물유리와 같은 무기계 점결제는 유기계 점결제에 비해 가격이 저렴하기는 하지만 [14] 대규모의 제철 공정에 사용될 경우 원가가 상당히 상승하기 때문에 강도 확보에 필요한 최저한으로 사용하는 것이 바람직하다. 따라서 경화 반응에 필요한 최저한으로 사용하는 것이 바람직하다. 따라서 경화 반응에 필요한 최저한의 점결제 함량을 조사하기 위해 물유리 함량 변화에 따른 압축 강도를 측정하였다. 성형압은 상기 실험과 동일하게 2 ton/cm²으로 고정하였으며 반응 조건은 상기 실험 결과를 통해 도출한 최적 조건인 유량 20 L/min, 반응 시간 10 초로 설정하였다. 그림 7을 보면 물유리 함량에 비례하여 반응 전, 후 강도 모두 선형적으로 증가하였으며 2.5 wt%까지는 반응 전, 후 강도의 차이가 거의 없다가 5 wt% 이상부터 반응에 의한 강도 증가 경향이 나타났다. 이는 점결제 함량이 적을 경우 기공을 충분히 메우지 못하여 앞서 언급한 점결제 고상화에

의한 강도 증가 효과가 나타나지 않는 것으로 판단되며 따라서 CO₂ 가스 반응에 의한 경화 효과를 보기 위해서는 5 wt% 이상 첨가할 필요가 있고 강도가 충분할 경우 5 wt% 이내로 유지하는 것이 적합할 것으로 사려 된다.

3.2 성형 압력의 영향

브리켓의 강도는 밀도에 비례하기 때문에 성형 압력이 높을수록 강도는 증가한다. 그러나 대량 생산을 위한 연속 공정에서 가할 수 있는 압력에는 한계가 있으며 고압을 가하기 위한 에너지 소모 역시 고려해야 한다. 성형압 변화에 따른 압축 강도 및 shatter index를 측정하여 그림 8과 그림 9에 나타내었다. 반응 전, 후 강도 모두 성형압에 비례하여 선형적으로 증가하는 경향을 보이며 점결제 함량에 비해 성형압 증가에 의한 강도 증가 폭이 더욱 큰 것으로 나타났다.

또한 shatter index 측정 결과 성형압이 4 ton/cm² 이상일 때 상용 소결광과 유사한 수준을 나타냄을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 점결제 함량 5 wt%, 성형압 4 ton/cm², CO₂ 가스 취입 유량 20 L/min, 가스 반응 시간 10 초의 조건으로 제조된 미분광 브리켓은 강도적인 측면에서 고로

적용이 가능할 것으로 판단된다. 앞서 언급한 바와 같이 미분광 브리켓이 기존의 고로 장입원료인 소결광이나 펠릿을 대체하기 위해서는 본 연구에서 검토된 강도 특성에 더해서 고로에 장입된 이후에 영향을 미치는 피환원성, 환원분화지수(RDI)와 같은 반응 특성에 대한 검토가 추가적으로 필요할 것으로 사려 된다.

4. 결 론

본 연구는 저급 미분광의 유효 활용 및 CO₂ 배출량 저감을 위해 고안한 새로운 개념의 철광석 괴성화 방법으로 물유리를 점결제로 사용하여 제조한 미분광 브리켓과 CO₂ 가스 간의 경화 반응을 이용해 제조한 괴성광의 고로 적용 가능성을 검토하기 위하여 제조 및 반응 조건에 따른 강도 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

점결제 내에 함유된 규산 소다가 CO₂와 반응하여 생성되는 겔(gel) 형태의 SiO₂에 의해 성형체 내 입자 간 점성 및 마찰력 증가, 기공 감소, 응력 분산 등에 기인하여 강도가 증가하지만, 반응 시간이 길어지면 과다취입(over-gassing)의 영향으로 수분이 증발하면서 SiO₂ 겔이 수축하여 균열이 발생하면서 강도가 감소하기 때문에 이를 고려하여 적정 시간 반응을 시킬 필요가 있을 것으로 판단된다.

실험 조건 중 점결제 함량 5 wt%, 유량 20 L/min, 반응 시간 10 초일 때 가장 높은 압축 강도를 나타내었으며 성형 압력이 4 ton/cm² 이상일 경우 상용 소결광과 유사한 수준의 분화 지수가 측정되었다. 이와 같은 결과를 토대로 강도적인 측면에서는 CO₂ 가스 경화 괴성광의 고로 적용 가능성이 충분하다는 것을 확인하였다.

본 연구의 다음 단계로써 CO₂ 가스 경화 괴성광의 피환원성, 환원분화지수(RDI)와 같은 반응 특성에 대한 검토를 위해 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사려 된다.

감사의 글

본 연구는 인하대학교의 교내연구비 지원 사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Industry Sector Energy and GHG Emission Statistics No. 337003. December, pp. 55-58, (2017).
2. K. M. Kim, K. W. Lee, J. H. Kwon, H. K. Jeong, and J. W. Han, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 896 (2017).
3. Korean patent No. 10-1373111. March 5, (2014).

Fig. 8. Compressive strength of briquette with molding pressure.

Fig. 9. Shatter index of briquette with molding pressure.

4. Japanese patent application No. 2005-137474. May 10, (2005).
5. T. Jiang, G. H. Li, H. T. Wang, K. C. Zhang, and Y. B. Zhang, *Ironmak. Steelmak.* **37**, 1 (2010).
6. H. Sato, S. Machida, K. Ichikawa, M. Sato, T. Ariyama, and K. Takeda, *Tetsu-to-Hagané* **92**, 123 (2006).
7. K. M. Kim, J. H. Bae, J. I. Park, and J. W. Han, *Met. Mater. Int.*, Online publication (2019).
8. U. Y. Shin, H. W. Kwon, and W. S. Nam, *J. Korea Foundry society* **14**, 499 (1994).
9. R. Worthington, *Iron and Steel* **39**, 176 (1966).
10. R. Worthington, *Iron and Steel* **39**, 297 (1966).
11. K. R. Vining, J. Khosa, and G. J. Sparrow, *ISIJ Int.* **57**, 1517 (2017).
12. M. V. Ramana, *IJERT* **5**, 103 (2016).
13. B. W. Kim and K. W. Lee, *J. Korea Foundry society* **7**, 366 (1987).
14. G. Zhang, Y. Sun, and Y. Xu, *Renew. Sust. Energy Rev.* **82**, 477 (2018).